

524,455

Rec'd PCT/PTO 10 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/024775 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08B 11/20,  
15/00[DE/DE]; Schulberg 2b, 65396 Walluf (DE). ERDLER,  
Manfred [DE/DE]; Am Bräunling 9, 65719 Hofheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009150

(74) Anwalt: PLATE, Jürgen; Patentanwaltskanzlei Zounek,  
65174 Wiesbaden (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. August 2003 (19.08.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 39 442.3 28. August 2002 (28.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SE TYLOSE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rhein-  
gastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PERPLIES, Eberhard

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TEMPORARILY CROSS-LINKED CELLULOSE ETHERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON TEMPORÄR VERNETZTEN CELLULOSEETHERN

(57) Abstract: The invention relates to modified cellulose ethers which can be obtained by mixing cellulose ethers comprising free OH groups with chemical compounds containing at least one aldehyde group and at least one acid group, and then reacting the acid groups and the aldehyde groups with the free OH groups of the cellulose ethers. The cellulose ethers modified in this way are characterised by an improved, non-cloggy, stirrability in water and a swelling delay which can be adjusted in a targeted manner.

(57) Zusammenfassung: Modifizierte Celluloseether sind erhältlich durch Versetzen von Celluloseethern mit freien OH-Gruppen mit chemischen Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthalten, und anschliessende Reaktion der Säuregruppen und der Aldehydgruppen mit den freien OH-Gruppen der Celluloseether. Die so modifizierten Celluloseether zeichnen sich durch eine verbesserte, klumpenfreie Einrührbarkeit in Wasser sowie gezielt einstellbare Anquellverzögerung aus.

WO 2004/024775 A1

## Beschreibung

### Verfahren zum Herstellen von temporär vernetzten Celluloseethern

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von temporär vernetzten Celluloseethern mit verbesserter, klumpenfreier Einrührbarkeit und Anquellverzögerung beim Einrühren in wässrige Lösungen.

- 10 Die Herstellung von Celluloseethern mit einheitlichen oder unterschiedlichen Substituenten ist bekannt z.B. aus Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 9, „Celluloseether“, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1975, S. 192 ff.

- Zur Herstellung dieser Celluloseether, wie zum Beispiel Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose, wird das Ausgangsmaterial, die Cellulose, zunächst zur Vergrößerung ihrer Oberfläche gemahlen, wobei die Teilchengröße in der Regel kleiner als 2,5 mm, möglichst sogar kleiner als 1 mm sein sollte. Das resultierende, voluminöse Cellulosepulver wird durch Zugabe von Base, wie zum Beispiel NaOH, KOH, LiOH und/oder  $\text{NH}_4\text{OH}$ , in fester oder flüssiger Form, in "Alkalicellulose" überführt. Es schließt sich, mit oder ohne Isolierung der Alkalicellulose, eine ein- oder mehrstufige, kontinuierliche oder diskontinuierliche Veretherung mit den entsprechenden Reagenzien an. Die resultierenden Celluloseether werden mit Wasser oder geeigneten Lösungsmittelgemischen auf bekannte Weise von Reaktionsnebenprodukten gereinigt, getrocknet, gemahlen und gegebenenfalls mit anderen Komponenten abgemischt.
- 15  
20  
25

- Trotz guter Löslichkeit dieser Celluloseether in kaltem Wasser stellt die Herstellung wässriger Lösungen derselben häufig ein Problem dar. Das gilt insbesondere dann, wenn der Celluloseether als feines Pulver mit vergrößerter Oberfläche vorliegt. Kommt ein solches Celluloseether-Pulver mit Wasser in Berührung, so quellen die einzelnen Körnchen und ballen sich zu größeren
- 30

Agglomeraten zusammen, deren Oberfläche gelartig verdickt ist. Es befindet sich jedoch, abhängig von der Mischintensität, ein gewisser Anteil völlig unbenetzten Celluloseethers im Inneren dieser Agglomerate. Ein vollständiges Lösen dieser Agglomerate kann, in Abhängigkeit von der Viskosität der resultierenden Lösung und der durchschnittlichen Polymer-Kettenlänge, bis zu 24 Stunden in Anspruch nehmen.

Um die bei der Herstellung wässriger Lösungen von Celluloseethern auftretende Verklumpung zu vermindern, können die Celluloseether mit Tensiden behandelt werden, wie z.B. in der US-A-2 720 464 beschrieben.

Darüber hinaus ist es für einige Anwendungen wünschenswert, eine gewisse offene Zeit von wenigen Sekunden bis zu mehreren Stunden zu haben. Offene Zeit oder auch Anquellverzögerung (AQV) bedeutet, dass nach Mischung der Komponenten inklusive Celluloseether noch eine gewisse Zeit vergeht, bis der Celluloseether, dann aber möglichst schlagartig, die Viskosität des Gemisches erhöht.

Die Kombination Verhinderung der Verklumpung des Celluloseethers und offene Zeit AQV wird chemisch über eine Vernetzung von Celluloseethern erreicht. Vernetzung bedeutet in diesem Zusammenhang die Verknüpfung von mindestens zwei ansonsten getrennt verlaufenden Polymerketten über bi- oder polyfunktionelle Moleküle, wie z.B. Dialdehyde wie Glyoxal (Stand der Technik), Glutaraldehyd oder strukturell verwandte Verbindungen sowie Diester, Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureamide und Anhydride.

Man erzeugt durch die Umsetzung freier Hydroxylgruppen des Celluloseethers mit Aldehyden unter Bildung von Halbacetalen eine partielle, reversible Vernetzung, die beim Lösen des vernetzten Celluloseethers in neutralem oder schwach saurem Wasser mit Zeitverzögerung wieder aufgespalten wird. Das Ergebnis ist ein sprunghafter Viskositätsanstieg ohne Verklumpung nach dem Verteilen des Pulvers im wässrigen Medium sowie einer definierten offenen Zeit AQV, die über

den Grad der Vernetzung durch die Menge zugesetzten Vernetzungsreagenzes gesteuert werden kann.

5 Der genaue Mechanismus der Vernetzung mit unterschiedlichen Dialdehyden bei der Vernetzung von Hydroxypropylcellulose wird von S. Suto et al. in Journal of Material Science 28 (1993), S. 4644 bis 4650 ausführlich beschrieben. In den beschriebenen Beispielen werden stets niedermolekulare chemische Verbindungen bei der Vernetzung eingesetzt, die, sollte sich die Vernetzung gezielt wieder lösen lassen, wieder als niedermolekulare Verbindungen in der  
10 wässrigen Lösung des Celluloseethers auftreten. Besonders kritisch ist dies bei dem allgemein gebräuchlichen Vernetzungsmitteln Glyoxal, weil Glyoxal in den letzten Jahren toxikologisch neu bewertet und dabei als mutagen Cat. 3 und sensibilisierende Substanz eingestuft wurde. Gemäß einer neuen „EG Directive on dangerous preparations“ müssen Zubereitungen, die mindestens 0,1 % einer  
15 sensibilisierenden Substanz enthalten, ab dem 30.7.2002 mit dem Vermerk versehen sein: "Enthält Glyoxal. Kann allergische Reaktionen hervorrufen".

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich Celluloseether reversibel vernetzen lassen und das ohne die  
20 Verwendung von Glyoxal auskommt, das Vernetzungsreagenz beim Auflösen in Wasser nicht mehr abspaltet und darüber hinaus in der großtechnischen Produktion von vernetzten Celluloseethern nicht zu aufwändigen und kostenintensiven Umbauten oder zusätzlichen Behandlungsschritten führt.

25 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmale darin bestehen, dass Celluloseether mit freien OH-Gruppen zunächst mit chemischen Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthalten, versetzt werden und dass dann die Säuregruppen und Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen  
30 mit den OH-Gruppen der Celluloseether zur Reaktion gebracht werden.

Die Reaktion der Säuregruppen und der Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen mit den OH-Gruppen der Celluloseether führt vorzugsweise zu einer Ester- oder Halbacetalbindung.

- 5 Die Menge an chemischer Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, liegt erfindungsgemäß im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol pro mol Celluloseether.

10 Der besondere Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass beim Auflösen der vernetzten Celluloseether in Wasser von den erfindungsgemäß vernetzten Celluloseethern keine niedermolekulare Substanz mehr abgespalten wird, da die Estergruppe weiterhin intakt bleibt, und dass deshalb Probleme im Zusammenhang mit der toxikologischen Bedenklichkeit der Abspaltprodukte gar nicht erst auftreten können.

15 Als geeignete chemische Verbindung mit mindestens einer Aldehydgruppe und mindestens einer Säuregruppe kommt erfindungsgemäß bevorzugt eine Verbindung mit der allgemeinen chemischen Formel

20 
$$\text{HOC-[X]}_y\text{-COOH}$$

zum Einsatz, in der X für eine zweiwertige Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die gesättigt und gradkettig oder verzweigt sein kann, oder für eine zweiwertige gesättigte Cyclo- oder Bicycloalkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen  
25 oder für eine zweiwertige Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, wobei diese Gruppen noch einen oder mehrere Substituenten R tragen können, die neben Wasserstoff auch Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, Oxyalkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, OH-Gruppen, Halogene, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Mischungen von diesen sein können, und in der y entweder 0, 1 oder 2 sein kann.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist y in der allgemeinen chemischen Formel gleich 0 und die Verbindung ist die technisch problemlos zugängliche Glyoxylsäure.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der handelsübliche Celluloseether mit Wasser angefeuchtet oder in einem organischen Suspensionsmittel suspendiert, ohne darin in Lösung zu gehen. Der Wassergehalt des angefeuchteten Celluloseethers liegt dabei im Bereich zwischen 10 und 80 %, vorzugsweise zwischen 40 und 70 %, bei einem Gemisch aus Celluloseether und organischem Suspensionsmittel vorzugsweise zwischen 30 und 60 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Celluloseether.

In diese Mischung wird die chemische Verbindung mit mindestens einer Aldehydgruppe und mindestens einer Säuregruppe gegeben und über eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 60 min, vorzugsweise von 20 bis 40 min homogen eingearbeitet.

Die anschließende Reaktion der Aldehydgruppen und der Säuregruppen mit den OH-Gruppen der Celluloseether erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 150°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 130°C, über eine Zeitdauer von 1 bis 120 min, vorzugsweise von 10 bis 90 min. Die genaue Zeitdauer ist abhängig von der Intensität des Trockenvorganges, d.h. von der Leistungsfähigkeit des Trockners.

Als organische Suspensionsmittel, in denen die Vernetzung der Celluloseether durchgeführt werden können, sind insbesondere Aceton, niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diethylether sowie Ether mit Alkylketten mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen pro Kette geeignet, ebenso aber auch cyclische Ether wie Dihydropyran, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldimethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie cyclische Verbindungen wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder aromatische Verbindungen wie Toluol, Benzol, oder alkylsubstituierte Toluole oder Benzole.

Denkbar ist auch, im wesentlichen trockene, pulverförmige Celluloseether mit einer Lösung, bestehend dem Vernetzer in einem nucleophilen organischen

Lösungsmittel oder in Wasser durch intensives Vermischen, z.B. in einem gängigen Mischaggregat, in Kontakt zu bringen.

- Die oben geschilderte Umsetzung von Celluloseethern mit Aldehyd- und Säuregruppen enthaltenden niedermolekularen Stoffen führt zu Celluloseethern, die gut einrührbar sind, ohne dass Verklumpungen zu befürchten sind, bevor nach einer definierten AQV eine spürbare Viskositätsentwicklung im neutralen pH-Bereich einsetzt.
- 10 Die Länge der AQV hängt von der eingesetzten Art und Menge der Vernetzer ab und wird wesentlich beeinflusst durch die Höhe des pH-Wertes der herzustellenden Lösung. Je höher der pH-Wert, desto kürzer wird die AQV.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne auf die konkret dargestellten Ausführungsformen der Erfindung beschränkt zu sein.
- 15

#### Bestimmung der Viskosität:

- In mPa·s angegebene Viskositäten werden bestimmt, indem 1,9 %ige wässrige Lösungen des entsprechenden Celluloseethers, bezogen auf den Trockengehalt unter Berücksichtigung der aktuellen Feuchte des Pulvers, mit einem Höppler-Kugelfallviskosimeter bei 20°C vermessen werden.
- 20

#### Bestimmung der Anquellverzögerung (AQV):

- Die Messung der AQV wird mit einem Viskosimeter der Fa. Brabender bei 20°C untersucht und softwaregestützt ausgewertet. Die Angaben in [BE] beziehen sich dabei auf Brabender-Viskositätseinheiten, die direkt zu einer entsprechenden Viskosität in mPa·s proportional sind.
- 25
- 30 Die Celluloseether werden nach folgendem Verfahren umgesetzt und für eine Brabender-Messung vorbereitet:

Eine entsprechende Menge des modifizierten Celluloseethers, die abhängt von der zu erwartenden Viskosität, wird in Wasser von unterschiedlich eingestellten pH-Werten suspendiert. Die Messung wird bei Zugabe des Celluloseethers gestartet und bei einer Startviskosität von ca.  $35 \pm 2$  BE (Brabender Einheiten) der

- 5 Zeitpunkt bestimmt, an dem die Viskosität die doppelte Startviskosität überschreitet (Anquellverzögerung AQV), sowie der Zeitpunkt der maximalen Viskositätsentwicklung (Gel-Struktur) und der Zeitpunkt, zu dem die Viskosität praktisch der effektiven Endviskosität entspricht.

#### 10 Beispiel 1

- 400 g Methylhydroxyethylcellulose mit einer 60 000er Viskositätsstufe und einer Wasserfeuchte von 45 % wurden mit 200 g Eis, 2,2 g Zitronensäure, 1,84 g Natronlauge (50 % in Wasser) und 7,5 g Glyoxylsäure (50 % in Wasser) intensiv  
15 für 30 Minuten vermischt, mit einem Desintegrator zerkleinert und feucht gemahlen. Das gemahlene Produkt wurde eine Stunde lang bei einer Temperatur von 105°C getrocknet.

- Das fertige Produkt hatte eine Anquellverzögerung von 4,5 min und eine  
20 Endlösezeit bis zur vollen Viskositätsentwicklung von 27 min. Eine chemische Analyse ergab, dass Glyoxylsäure nicht auswaschbar war.

#### Beispiel 2

- 25 500 g 85 %iges Isopropanol wurden in einem temperierbaren Rührgefäß vorgelegt. Dazu wurden 250 g einer lösungsmittelfeuchten Hexylethylcellulose (HEC) (ca. 100 g Trockensubstanz) gegeben und mit einem Hochleistungsrührer homogen verteilt. Dieser Mischung wurden dann 1,9 g Glyoxylsäure (50 %ig) zugegeben, wobei sich ein pH-Wert von 4,5 einstellte. Die Suspension wurde  
30 intensiv durchmischt und anschließend über eine Filternutsche abgesaugt.



- Das Produkt wurde eine Stunde lang unter reduziertem Druck von 100 hPa und bei einer Temperatur von 40°C vorgetrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen, in einem Mischaggregat grob zerkleinert und anschließend bei 105°C eine Stunde lang getempert. Das Produkt wurde dann auf einer geeigneten Mühle auf eine
- 5 mittlere Korngröße von kleiner/gleich 250 µm gemahlen. Ergebnis:
- Anquellverzögerung = 5 min, Endlösezeit = 18 min.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von temporär vernetzten Celluloseethern mit klumpenfreier Einrührbarkeit und Anquellverzögerung beim Einrühren in wässrige Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass Celluloseether mit freien OH-Gruppen zunächst mit chemischen Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthalten, versetzt werden und dass die Säuregruppen und Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen dann mit den OH-Gruppen der Celluloseether zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Säuregruppen und Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen mit den OH-Gruppen der Celluloseether zu einer Ester- oder Halbacetalbindung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als chemische Verbindung mit mindestens einer Säuregruppe und mindestens einer Aldehydgruppe eine Verbindung mit der allgemeinen chemischen Formel



eingesetzt wird, in der X für eine zweiwertige Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die gesättigt und gradkettig oder verzweigt sein kann, oder für eine zweiwertige gesättigte Cyclo- oder Bicycloalkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für eine zweiwertige Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, wobei diese Gruppen noch einen oder mehrere Substituenten R tragen können, die neben Wasserstoff auch Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, Oxyalkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, OH-Gruppen, Halogene, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Mischungen von diesen sein können, und in der y entweder 0, 1 oder 2 sein kann.

4. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als chemische Verbindung mit mindestens einer Säuregruppe und mindestens einer Aldehydgruppe bevorzugt Glyoxylsäure eingesetzt wird.

5

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an chemischer Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol pro mol Celluloseether liegt, vorzugsweise von 0,02 bis 0,08 mol pro mol Celluloseether.

10

6. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Aldehydgruppe und der Säuregruppe mit den OH-Gruppen der Celluloseether in Wasser oder in einem organischen Suspensionsmittel erfolgt, wobei der Celluloseether in dem Wasser oder in dem Suspensionsmittel nicht gelöst wird.

15

7. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Celluloseether mit freien OH-Gruppen Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose eingesetzt werden.

20

8. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Versetzen der Celluloseether mit der Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 0 bis 60°C, besonders bevorzugt von 0 bis 40°C, über eine Zeitdauer im Bereich von 10 bis 60 min, vorzugsweise von 20 bis 40 min erfolgt.

25

30

9. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Säuregruppen und der Aldehydgruppen mit den OH-Gruppen der Celluloseether bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise von 60 bis 130°C, über eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 120 min, vorzugsweise von 10 bis 90 min, besonders bevorzugt von 10 bis 60 min, erfolgt.
10. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Suspensionsmittel, in denen das Versetzen der Celluloseether mit der chemischen Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, erfolgt, insbesondere Aceton, niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diethylether sowie Ether mit Alkylketten mit bis zu 8 C-Atomen pro Kette eingesetzt werden oder cyclische Ether wie Dihdropyran, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldimethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether oder geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 C-Atomen oder cyclische Verbindungen wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder aromatische Verbindungen wie Toluol, Benzol, oder alkylsubstituierte Toluole oder Benzole.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B11/20 C08B15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 366 070 A (BLOCK JACOB) 28 December 1982 (1982-12-28) column 5, line 24 - line 46 column 5, line 56 - column 6, line 2	1-9
A	EP 1 180 529 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20 February 2002 (2002-02-20) page 2, line 15 - line 24 page 3, line 50 - page 4, line 5 page 4; example 3	1-5
A	EP 0 252 649 A (BUCKEYE CELLULOSE CORP) 13 January 1988 (1988-01-13) page 4, line 28 - line 34 page 8, line 5 - line 20 page 8, line 47 - page 9, line 17	1-9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2003

Date of mailing of the international search report

14/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09150

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 31 03 338 A (HENKEL KGAA)  26 August 1982 (1982-08-26)</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4366070	A	28-12-1982	GB 2074637 A , B US 4473479 A	04-11-1981 25-09-1984
EP 1180529	A	20-02-2002	DE 10040171 A1 AT 228146 T DE 50100059 D1 EP 1180529 A1 US 2002040078 A1	07-03-2002 15-12-2002 02-01-2003 20-02-2002 04-04-2002
EP 0252649	A	13-01-1988	AT 81165 T AU 618935 B2 AU 7474687 A CA 1340434 C DE 3781959 D1 DE 3781959 T2 EP 0252649 A2 ES 2033847 T3 FI 872847 A , B, JP 2114104 C JP 8024697 B JP 63054160 A MX 168808 B NZ 220857 A PT 85181 A , B US 4889595 A	15-10-1992 16-01-1992 07-01-1988 16-03-1999 05-11-1992 04-03-1993 13-01-1988 01-04-1993 28-12-1987 06-12-1996 13-03-1996 08-03-1988 09-06-1993 26-09-1990 01-07-1988 26-12-1989
DE 3103338	A	26-08-1982	DE 3103338 A1	26-08-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09150

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08B11/20 C08B15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchterter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 366 070 A (BLOCK JACOB) 28. Dezember 1982 (1982-12-28) Spalte 5, Zeile 24 - Zeile 46 Spalte 5, Zeile 56 - Spalte 6, Zeile 2	1-9
A	EP 1 180 529 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20. Februar 2002 (2002-02-20) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 24 Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 5 Seite 4; Beispiel 3	1-5
A	EP 0 252 649 A (BUCKEYE CELLULOSE CORP) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Seite 4, Zeile 28 - Zeile 34 Seite 8, Zeile 5 - Zeile 20 Seite 8, Zeile 47 - Seite 9, Zeile 17	1-9
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F



# INTERNATIONALER PATENT-UND FÜRCHENBERICHT

Internationale Patentnummer

PCT/EP 03/09150

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 31 03 338 A (HENKEL KGAA) 26. August 1982 (1982-08-26) -----	

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/09150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4366070 A	28-12-1982	GB 2074637 A ,B US 4473479 A	04-11-1981 25-09-1984
EP 1180529 A	20-02-2002	DE 10040171 A1 AT 228146 T DE 50100059 D1 EP 1180529 A1 US 2002040078 A1	07-03-2002 15-12-2002 02-01-2003 20-02-2002 04-04-2002
EP 0252649 A	13-01-1988	AT 81165 T AU 618935 B2 AU 7474687 A CA 1340434 C DE 3781959 D1 DE 3781959 T2 EP 0252649 A2 ES 2033847 T3 FI 872847 A ,B, JP 2114104 C JP 8024697 B JP 63054160 A MX 168808 B NZ 220857 A PT 85181 A ,B US 4889595 A	15-10-1992 16-01-1992 07-01-1988 16-03-1999 05-11-1992 04-03-1993 13-01-1988 01-04-1993 28-12-1987 06-12-1996 13-03-1996 08-03-1988 09-06-1993 26-09-1990 01-07-1988 26-12-1989
DE 3103338 A	26-08-1982	DE 3103338 A1	26-08-1982